










## METHOD FOR SELECTIVE PRODUCTION OF RACEMIC METALLOCENE COMPLEXES

**Patent number:** WO9915538  
**Publication date:** 1999-04-01  
**Inventor:** GREGORIUS HEIKE [DE]; SUELING CARSTEN [DE];  
BIDELL WOLFGANG [DE]; BRINTZINGER HANS-  
HERBERT [CH]; DAMRAU HANS-ROBERT-HELLMUTH  
[DE]; WEBER ARMIN [DE]  
**Applicant:** TARGOR GMBH [DE]; GREGORIUS HEIKE [DE];  
SUELING CARSTEN [DE]; BIDELL WOLFGANG [DE];  
BRINTZINGER HANS H [CH]; DAMRAU HANS  
ROBERT HELLMUTH [DE]; WEBER ARMIN [DE]  
**Classification:**  
- **international:** C07F17/00; C08F10/00; C07B53/00  
- **european:** C07F17/00; C08F10/00  
**Application number:** WO1998EP05918 19980917  
**Priority number(s):** DE19971041876 19970923

**Also published as:**

 EP1017702 (A1)  
 US6262286 (B1)  
 DE19741876 (A1)  
 EP1017702 (B1)

**Cited documents:**

 DE19525184  
 XP002089631  
 XP004023851  
 XP002089633  
 XP002089634  
more >>

**Abstract of WO9915538**

The invention relates to a method for selective production of racemic metallocene complexes through conversion of bridged or non-bridged transition metal complexes with cyclopentadienyl derivatives of alkali metals or alkaline-earth metals and/or an attaching substitution of aromatic ligands.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C07F 17/00, C08F 10/00, C07B 53/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/15538</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	1. April 1999 (01.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05918		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 41 876.7 23. September 1997 (23.09.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREGORIUS, Heike [DE/DE]; Salinenstrasse 6, D-55543 Bad Kreuznach (DE). SÜLING, Carsten [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Ring 20c, D-67227 Frankenthal (DE). BIDELE, Wolfgang [DE/DE]; Dahlienstrasse 19, D-67112 Mutterstadt (DE). BRINTZINGER, Hans-Herbert [DE/CH]; Unterdorfstrasse 17, CH-8274 Taegerswilen (CH). DAMRAU, Hans-Robert-Hellmuth [DE/DE]; Bodanstrasse 21, D-78462 Konstanz (DE). WEBER, Armin [DE/DE]; Marienstrasse 2, D-88677 Markdorf (DE).			
(74) Anwalt: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR SELECTIVE PRODUCTION OF RACEMIC METALLOCENE COMPLEXES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HERSTELLUNG RACEMISCHER METALLOCENKOMPLEXE			
(57) Abstract			
The invention relates to a method for selective production of racemic metallocene complexes through conversion of bridged or non-bridged transition metal complexes with cyclopentadienyl derivatives of alkali metals or alkaline-earth metals and/or an attaching substitution of aromatic ligands.			
(57) Zusammenfassung			
Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallkomplexen mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und gegebenenfalls anschließende Substitution der Aromatliganden.			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

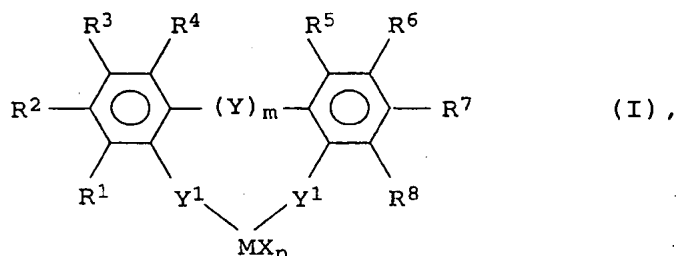
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur selektiven Herstellung racemischer Metallocenkomplexe

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen

10 der allgemeinen Formel I



20 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- |    |                                 |   |
|----|---------------------------------|---|
| 25 | M                               | Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,  |
| 30 | X                               | gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR <sup>10</sup> oder -NR <sup>10</sup> R <sup>11</sup> ,   |
| 35 | n                               | eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,   |
| 40 | R <sup>1</sup> , R <sup>8</sup> | gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C <sub>1</sub> - bis C <sub>20</sub> -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl als Rest tragen kann -, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R <sup>9</sup> ) <sub>3</sub> mit R <sup>9</sup> gleich oder verschieden C <sub>1</sub> - bis C <sub>20</sub> -Alkyl, C <sub>3</sub> - bis C <sub>10</sub> -Cycloalkyl, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl, |
| 45 |                                 | wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,   |

## 2

R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

10

benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

15

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>

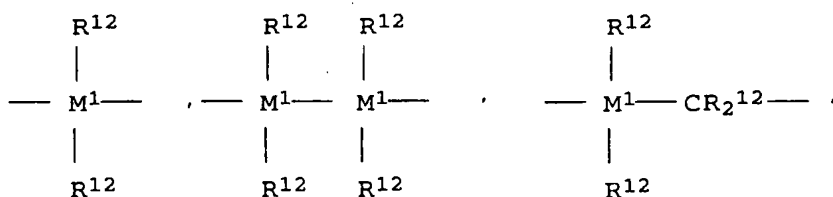
C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

20

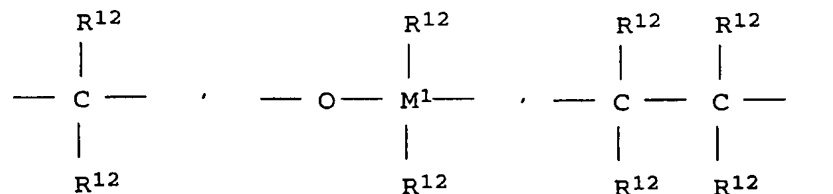
Y, Y<sup>1</sup>

gleich oder verschieden

25



30



35

= BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>,  
= NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> oder = P(O)R<sup>12</sup>,

wobei

40 R<sup>12</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

45

3

M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist und

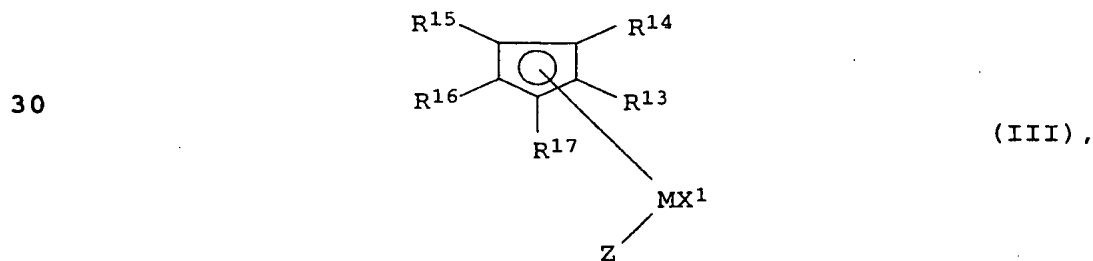
m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

5 oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R'' steht, wobei

R' und R'' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff,  
 10 Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und gegebenenfalls anschließende Substitution des verbrückten

25 Aromatliganden oder der beiden nicht verbrückten Aromatliganden; racemische Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel III

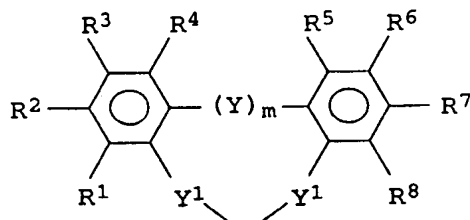


35 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der  
 40 III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

45

4

X<sup>1</sup>

5

wobei:

10

R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup>

gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

15

20

R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup>

25

30

35

gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

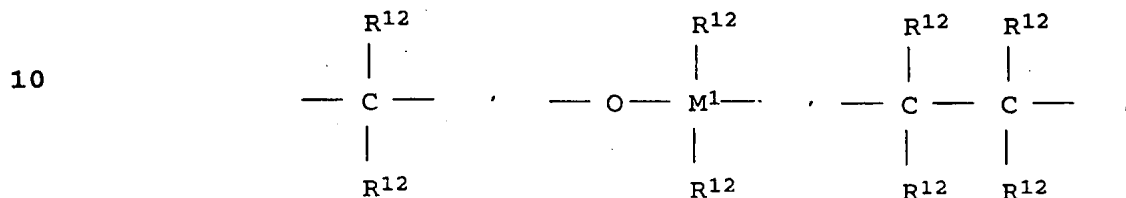
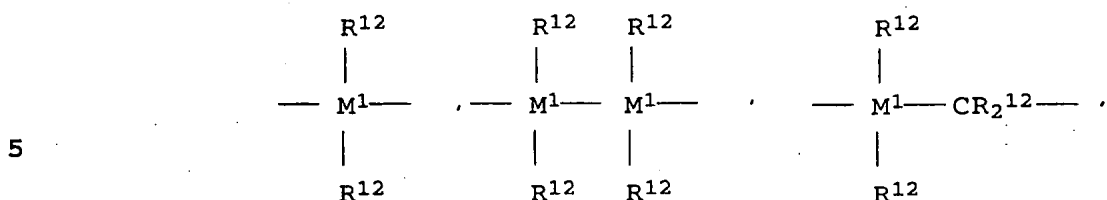
Y, Y<sup>1</sup>

gleich oder verschieden

40

45

5



15 = BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>,  
= NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> oder = P(O)R<sup>12</sup>,

wobei

20 R<sup>12</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  
C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl,  
C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl,  
C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl  
25 bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>12</sup> mit den sie  
verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M<sup>1</sup> Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

30 oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R'  
und R'' steht, wobei

R' und R'' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff,  
35 Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis  
8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,  
Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6  
40 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10  
C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Aryl-  
rest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,  
oder zusammen mit benachbarten Resten R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für  
45 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise  
gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen

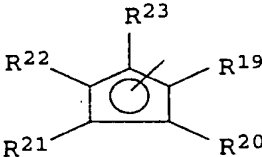


stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

5  $R^{13}$  bis  $R^{17}$  gleich oder verschieden Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann -,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder

10  $Si(R^{18})_3$  mit

$R^{18}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,

15  $Z$  für  steht,

The diagram shows a five-membered ring with a circle inside, representing a cyclopentadiene. The ring has five substituents: R23 at the top position, R19 at the top-right, R20 at the bottom-right, R21 at the bottom-left, and R22 at the top-left.

20 wobei die Reste

$R^{19}$  bis  $R^{23}$  gleich oder verschieden Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann -,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $Si(R^{24})_3$  mit

25

30  $R^{24}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

35

$R^{16}$  und  $Z$  gemeinsam eine Gruppierung  $-[T(R^{25})(R^{26})]_q-E-$  bilden, in der

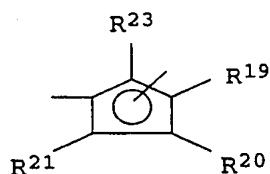
40  $T$  gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

$R^{25}$ ,  $R^{26}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl

45  $q$  für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

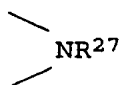
E für

5

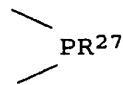


oder A steht, wobei A — O — ,

— S — ,



oder



bedeutet,

10

mit R<sup>27</sup>

gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub>

15 mit R<sup>28</sup>

gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder Alkylaryl

und die Verwendung von racemischen Metallocenkomplexen gemäß Formel III als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagentien oder als Katalysatoren in der Stereoselektivensynthese.

Neben der stereospezifischen Olefinpolymerisation bietet in zunehmendem Maße die enantioselektive organische Synthese interessante Anwendungsmöglichkeiten für chirale Metallocenkomplexe von Metallen der III. - VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Beispielhaft seien hier enantioselektive Hydrierungen prochiraler Substrate genannt, beispielsweise prochiraler Olefine, wie in R. Waymouth, P. Pino, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990), S. 4911-4914 beschrieben, oder prochiraler Ketone, Imine und Oxime, wie in der WO 92/9545 beschrieben.

Weiterhin seien genannt die Herstellung optisch aktiver Alkene durch enantioselektive Oligomerisation, wie in W. Kaminsky et al., Angew. Chem. 101 (1989), S. 1304-1306 beschrieben, sowie die enantioselektive Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadienen, wie in R. Waymouth, G. Coates, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991), S. 6270 - 6271 beschrieben.

Die genannten Anwendungen erfordern im allgemeinen den Einsatz eines Metallocenkomplexes in seiner racemischen Form, d.h. ohne meso-Verbindungen. Von dem bei der Metallocensynthese des Standes der Technik anfallenden Diastereomergemisch (rac.- u. meso-Form) muß zunächst die meso-Form abgetrennt werden. Da die meso-

Form verworfen werden muß, ist die Ausbeute an racemischem Metallocenkomplex gering.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur selektiven Herstellung von racemischen, praktisch (NMR-Meßgenauigkeit) meso-Isomer-freien Metallocenkomplexen zu finden.

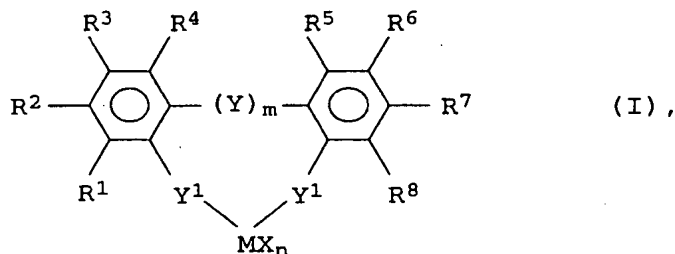
Eine weitere Aufgabe war es, racemische Metallocenkomplexe zu finden, welche entweder direkt als oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die nach Modifizierung, beispielsweise nach der Substitution eines "Hilfsliganden", als, oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese verwendet werden können.

Demgemäß wurde das in den Patentansprüchen definierte Verfahren, die racemischen Metallocenkomplexe III, sowie deren Verwendung als Katalysatoren oder in Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese gefunden.

Die Begriffe "meso-Form", "Racemat" und somit auch "Enantiomere" in Verbindung mit Metallocenkomplexen sind bekannt und beispielsweise in Rheingold et al., Organometallics 11 (1992), S. 1869 - 1876 definiert.

Der Begriff "praktisch meso-frei" wird hier so verstanden, daß mindestens 90 % einer Verbindung in Form des Racemats vorliegen.

Die erfindungsgemäßen, verbrückten oder unverbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe haben die allgemeine Formel I



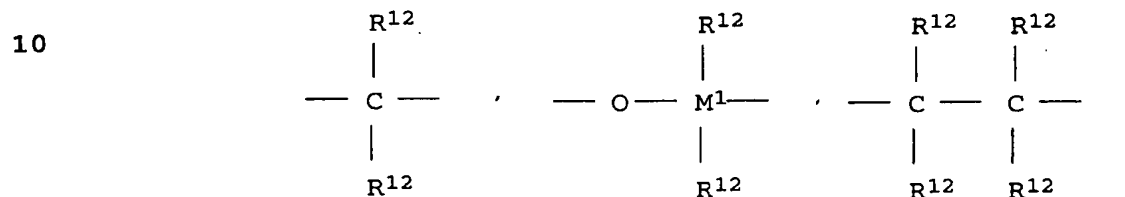
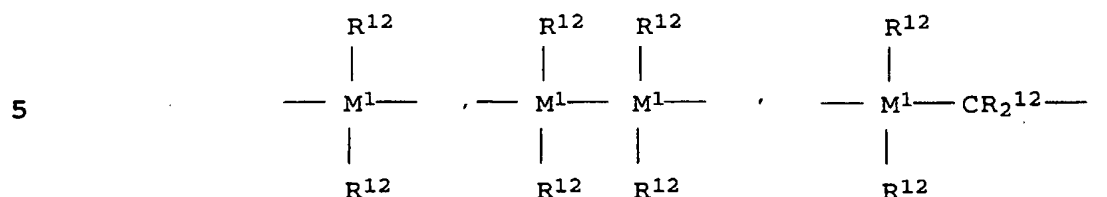
in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,
- 5 X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>10</sup> oder -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>,
- 10 n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,
- 15 R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,
- 25 R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,
- 30 benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,
- 35 R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- 45

10

Y, Y<sup>1</sup>

gleich oder verschieden



15

= BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>,  
 = NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> oder = P(O)R<sup>12</sup>,

wobei

20 R<sup>12</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl,  
 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl,  
 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl  
 bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>12</sup> mit den sie  
 verbindenden Atomen einen Ring bilden,

25

M<sup>1</sup>

Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m

0, 1, 2, 3 bedeutet,

30

oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R'  
 und R'' steht, wobei

R' und R''

35

gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff,  
 Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis  
 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis  
 C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,  
 Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6  
 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10  
 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Aryl-  
 rest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis  
 C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,  
 oder zusammen mit benachbarten Resten R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für  
 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise  
 gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen

40

45

stehen, und die genannten Reste vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können.

Bevorzugte Metalle M sind Titan, Zirkonium und Hafnium, insbesondere Zirkonium.

Gut geeignete Substituenten X sind Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, weiterhin C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, vorzugsweise tert.-Butyl. Außerdem gut geeignet als Substituenten X sind Alkoolate -OR<sup>10</sup> oder Amide -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> mit R<sup>10</sup> oder R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest. Derartige Reste X sind beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, tert.-Butyl, Phenyl, Naphthyl, p-Tolyl, Benzyl, Trifluormethyl, Pentafluorphenyl.

Die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartigen Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl; Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl; Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die genannten Reste können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte Reste R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> genannt die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe.

Bevorzugte Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> sind solche, die viel Raum in Anspruch nehmen. Üblicherweise nennt man solche Substituenten sperrige Substituenten. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie sterische Hinderung hervorrufen können.

Im allgemeinen versteht man unter diesen Gruppen kohlenstoff- oder siliziumorganische Reste mit hohem Raumbedarf (sperrige Reste), aber auch Fluor und vorzugsweise Chlor, Brom und Iod. Die Anzahl der Kohlenstoffatome die in derartigen kohlenstoff- oder

siliziumorganischen Resten enthalten sind, liegt üblicherweise nicht unter drei.

Bevorzugte nicht-aromatische, sperrige Reste sind solche kohlenstoff- oder siliziumorganischen Reste, die in  $\alpha$ -Stellung oder höherer Stellung verzweigt sind. Beispiele für derartige Reste sind verzweigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-aliphatische, C<sub>9</sub>- bis C<sub>20</sub>-araliphatische Reste und C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-cycloaliphatische Reste, wie isopropyl, tert.-Butyl, iso-Butyl, neo-Pentyl, 2-Methyl-2-phenylpropyl (Neophyl), Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl (2-Norbornyl), Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl (1-Norbornyl), Adamantyl. Weiterhin kommen als solche Reste siliziumorganische Reste mit drei bis dreißig Kohlenstoffatomen in Frage, beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triphenylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Tritolylsilyl oder Bis(trimethylsilyl)methyl.

Bevorzugte aromatische, sperrige Gruppen sind in der Regel C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylreste, wie Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl oder vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-alkyl- oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-cycloalkylsubstituierte aromatische Reste wie 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Di-tert.-Butylphenyl, Mesityl.

Ganz besonders bevorzugte Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> sind i-Propyl, tert.-Butyl, Trimethylsilyl, Cyclohexyl, i-Butyl, Trifluormethyl, 3,5-Dimethylphenyl.

Im bevorzugten Substitutionsmuster sind R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> in Formel I gleich.

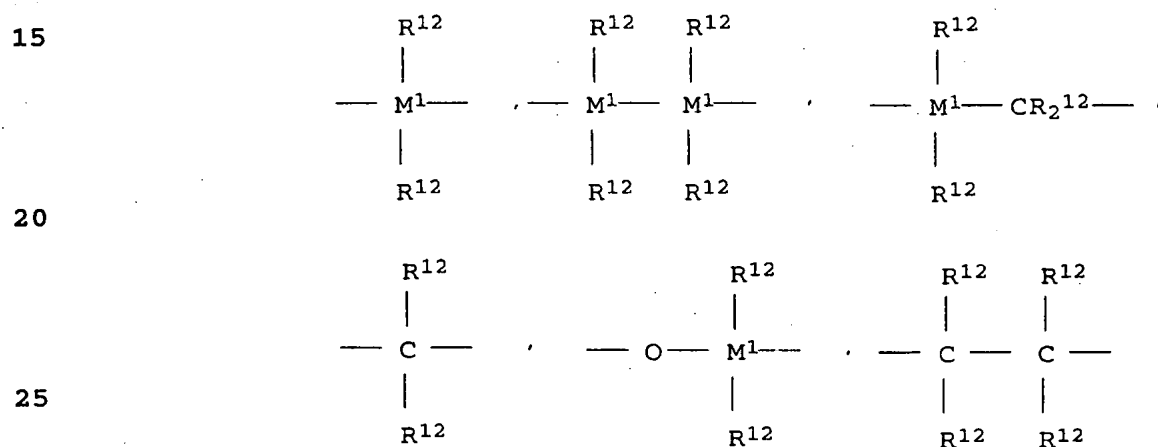
Die Substituenten R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartigen Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können aber auch derartig miteinander verbunden sein, daß benachbarte Reste für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen. Vorzugsweise sind die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> und/oder die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> mit einer C<sub>2</sub>-Brücke derartig verbunden, daß ein benzoanelliertes

## 13

Ringsystem (Naphthylderivat) entsteht. Die genannten Reste  $R^2$  bis  $R^7$  können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien 5 für derartige substituierte Reste  $R^2$  bis  $R^7$  genannt die Trifluor-methyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluoriso-propyl-, Pentafluorphenylgruppe.

Besonders bevorzugt sind die Reste  $R^2$  und  $R^7$  gleich und bedeuten 10 Wasserstoff und  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  haben die bereits genannte Bedeutung.

Als Brückenglieder Y,  $Y^1$  kommen die folgenden in Frage:



=  $BR^{12}$ , =  $AlR^{12}$ , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, =  $SO_2$ , =  $NR^{12}$ , = CO,  
=  $PR^{12}$  oder =  $P(O)R^{12}$ ,

30

wobei

$R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine 35  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkyl-arylgruppe bedeuten oder  $R^{12}$  und  $R^{13}$  oder  $R^{12}$  und  $R^{14}$  40 jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

$M^1$

Silicium, Germanium oder Zinn ist.

45 Bevorzugte Brückenglieder Y,  $Y^1$  sind Methylen  $-CH_2-$ , S, O,  $-C(CH_3)_2-$ , wobei m in Formel I vorzugsweise 1 oder 2 ist;  $Y^1$  ist ganz besonders bevorzugt gleich und bedeutet Sauerstoff  $-O-$ . Ganz



besonders bevorzugt sind Phenolattyp-Strukturen in welchen m in Formel I 0 ist, das heißt, daß die aromatischen Ringsysteme direkt miteinander verknüpft sind, beispielsweise zum Biphenol-derivat.

5

- Von den erfindungsgemäßen unverbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen Y für Reste R' und R'' steht, die gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl oder 3- bis 10 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann - bedeuten. Beispiele für derartige Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R' und R'' C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl; 15 Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl; Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis 20 C<sub>15</sub>-Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die genannten Reste können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte 25 Reste R' und R'' genannt die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe.

Besonders bevorzugt sind R' und R'' gleich. Ganz besonders bevorzugte unverbrückte Übergangsmetallaromatkomplexe sind solche, in 30 der R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup>, R' und R'' gleich sind.

Die verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I werden im allgemeinen nach Methoden hergestellt, die dem Fachmann bekannt sind.

35

- Die Synthese der verbrückten Übergangsmetallphenolatkomplexe ist beispielsweise in C. J. Schaverien, J. Am. Chem. Soc. (1995), Seiten 3008 bis 3012, beschrieben. Als gut geeignet hat sich hierbei folgendes Vorgehen erwiesen, wobei in der Regel im 40 Temperaturbereich von 0 bis 80°C, vorzugsweise zunächst bei ca. 20°C gearbeitet wird und die Reaktion dann durch Kochen am Rückfluß vervollständigt wird. Das Biphenol wird zunächst in einem Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran (THF) deprotoniert, zum Beispiel mit Natriumhydrid oder n-Butyllithium, und anschließend die Übergangsmetallverbindung, beispielsweise das Halogenid, 45 wie Titan-, Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid, vorteilhaft in Form des Bis-THF-Adduktes, hinzugegeben. Nach erfolgter Umsetzung

wird das Produkt in der Regel nach Abtrennung von Salzen durch Auskristallisieren erhalten. Die Herstellung von nicht-verbrückten Übergangsmetallphenolatkomplexen kann beispielsweise nach H. Yasuda et. al, J. Organomet. Chem. 473 (1994), Seiten 105 bis 116  
5 erfolgen.

Die erfindungsgemäßen, verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I enthalten in der Regel noch 2 bis 4 Äquivalente einer Lewis-Base, welche in der Regel über die Syn-  
10 theseroute eingeschleppt wird. Als derartige Lewisbasen sind beispielsweise zu nennen Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF). Es ist aber auch möglich die Übergangsmetallaromatkomplexe Lewis-Basen-frei zu erhalten, beispielsweise durch Trocknung im Vakuum oder Wahl anderer Lösungsmittel bei der Syn-  
15 these. Derartige Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

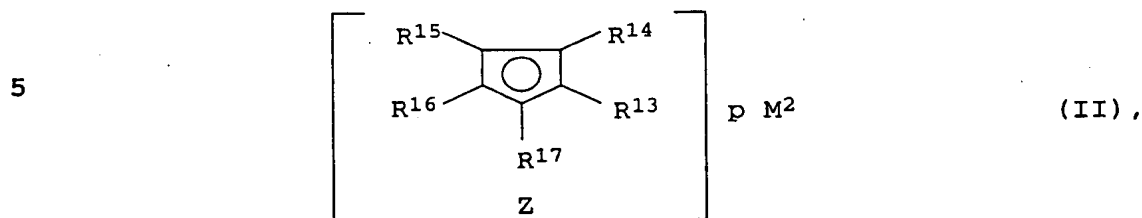
Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe werden hergestellt durch Umsetzung der verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I mit Cyclopentadienylderivaten der  
20 Alkali- oder Erdalkalimetalle. Vorzugsweise setzt man Übergangsmetallaromatkomplexe I ein, in welchen M Zirkonium bedeutet und die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>8</sup> die oben beschriebene, bevorzugte Bedeutung haben. Sehr gut geeignet sind Dichlorobis(6-tert.-butyl-4-methylphenoxy)zirkon · (THF)<sub>2</sub> und die in den Beispielen genannten Zirkon-Phenolat-Verbindungen.  
25

Prinzipiell kommen als Cyclopentadienylderivate der Alkali- oder Erdalkalimetalle diejenigen in Frage, welche nach der Umsetzung mit den erfindungsgemäßen, verbrückten Übergangsmetallaromat-  
30 komplexen I selektiv, praktisch meso-Isomeren-freie, racemische Metallocenkomplexe liefern.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe können verbrückt sein, müssen es aber nicht sein. Es genügt im allgemeinen  
35 eine hohe Rotationsbarriere, insbesondere im Temperaturbereich von 20 bis 80°C, (bestimmbar mit der Methode der <sup>1</sup>H und/oder <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie) der unverbrückten Cyclopentadienyltyp-Liganden im Metallocen, damit die Metallocenkomplexe, direkt in ihrer racemischen Form isoliert werden können, ohne daß sie sich in  
40 die meso-Form umwandeln können. Die Rotationsbarriere, die dies gewährleistet, liegt üblicherweise über 20 kJ/mol.

## 16

Gut geeignete Cyclopentadienderivate von Alkali- oder Erdalkali-  
metallen sind solche der allgemeinen Formel II



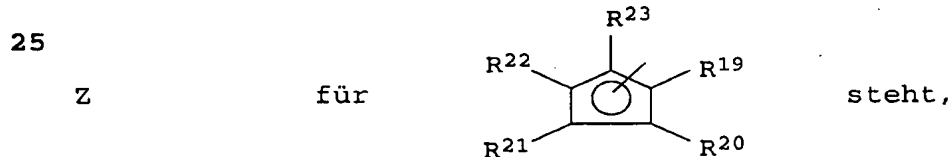
10 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M<sup>2</sup> Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba,

15 R<sup>13</sup> bis R<sup>17</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder

20 Si(R<sup>18</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>18</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,



30 wobei die Reste

R<sup>19</sup> bis R<sup>23</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder

35 Si(R<sup>24</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>24</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

40

oder wobei die Reste

R<sup>16</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung -[T(R<sup>25</sup>)(R<sup>26</sup>)]<sub>n</sub>-E- bilden, in der

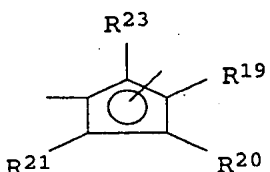
45


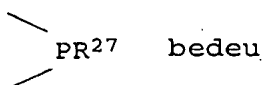
17

T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl

n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

10 E für  oder A steht, wobei A — O — ,

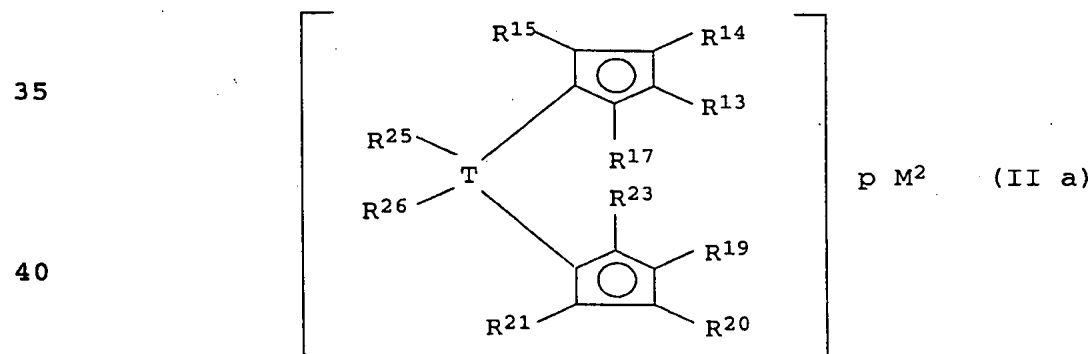
15 — S — ,  oder  bedeutet,

mit R<sup>27</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub>

mit R<sup>28</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder Alkylaryl,

25 wobei p = 1 für Be, Mg, Ca, Sr, Ba und  
p = 2 für Li, Na, K, Rb, Cs.

Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind solche in welchen M<sup>2</sup>  
30 Lithium, Natrium und insbesondere Magnesium bedeutet. Ferner sind solche Verbindungen der Formel II a)



besonders bevorzugt in welchen M<sup>2</sup> Magnesium, R<sup>17</sup> und R<sup>23</sup> von  
45 Wasserstoff verschiedene Substituenten bedeuten, wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, i.-Butyl, Hexyl, weiterhin C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, wie

Phenyl oder Trialkylsilyl, wie Trimethylsilyl, T(R<sup>25</sup>R<sup>26</sup>) für Bis-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylsilyl oder Bis-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylsilyl steht wie Dimethylsilyl, Diphenylsilyl, weiterhin für 1,2-Ethyandiyl, Methylen und die Reste R<sup>13</sup> bis R<sup>15</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>25</sup> die bereits genannte Bedeutung haben und insbesondere ein Indenyltyp-Ringsystem oder ein Benzoindenyltyp-Ringsystem bilden.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen II sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden und außerdem

10

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)-magnesium

15

Diethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)-magnesium

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-magnesium

20

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-pentyl-5-methylcyclopentadienyl)-magnesium

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)magnesium

25

1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})magnesium

Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)magnesium

30

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)magnesium

Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)magnesium

35

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-magnesium

40

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-benzindenyl)magnesium

45

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl)magnesium

Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium

5 Phenylmethethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium

Ethandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-tetrahydrobenzindenyl)magnesium

10

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)magnesium

20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium

25

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)magnesium

Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium

30

Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium

Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)magnesium

35

Derartige Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen II lassen sich nach literaturbekannten Methoden erhalten, beispielsweise durch die, vorzugsweise stöchiometrische, Umsetzung einer Organometallverbindung oder eines Hydrids des Alkali- oder Erdalkalimetalls mit dem entsprechenden Cyclopentadienyltyp-Kohlenwasserstoff. Geeignete Organometallverbindungen sind beispielsweise n-Butyllithium oder Di-n-butylmagnesium.

40

Die Umsetzung der verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexe I mit den Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen, vorzugsweise der Formeln II oder IIa) findet üblicherweise in einem organischen Lösungs- oder Sus-

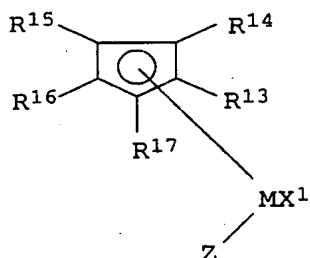
45

20

pensionsmittel, vorzugsweise in einem Ether wie Diethylether, THF und im Temperaturbereich von - 78 bis 100 °C, vorzugsweise im Temperaturbereich von 0 bis 60°C statt. Das molare Verhältnis des Übergangsmetallaromatkomplexes I zu dem Cyclopentadienylderivat 5 von Alkali- oder Erdalkalimetallen liegt üblicherweise im Bereich von 0,8 : 1 bis 1 : 1,2, vorzugsweise bei 1 : 1.

Die erfindungsgemäßen, racemischen Metallocenkomplexe sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formel III

10



(III),

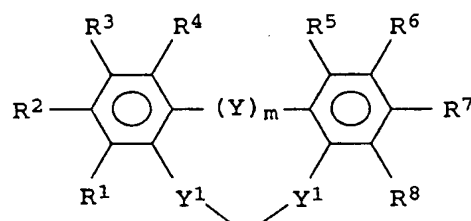
15

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

20

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

25

X<sup>1</sup>

30

wobei:

35 R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup>

gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

40

45

## 21

R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

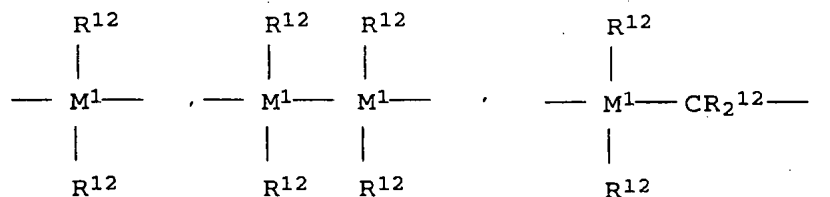
benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

15

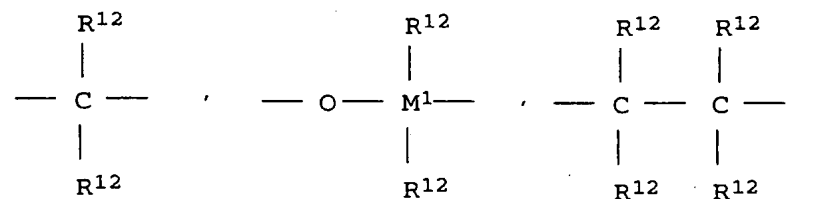
Y, Y<sup>1</sup>

gleich oder verschieden

20



25



30

= BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>,  
= NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> oder = P(O)R<sup>12</sup>,

wobei

35

R<sup>12</sup>

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

40

M<sup>1</sup>

Silicium, Germanium oder Zinn ist und

45 m

0, 1, 2, 3 bedeutet,



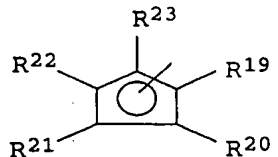
## 22

oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste R' und R'' steht, wobei

R' und R'' gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

R<sup>13</sup> bis R<sup>17</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>18</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>18</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

Z für  steht,

wobei die Reste

R<sup>19</sup> bis R<sup>23</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>24</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>24</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

5

R<sup>16</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung  $-[T(R^{25})(R^{26})]_q-E$  bilden, in der

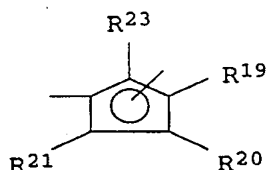
T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

10

R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl

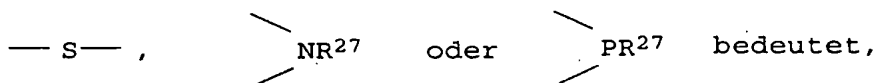
15 q für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

20 E für



oder A steht, wobei A  $—O—$ ,

25



mit R<sup>27</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>28</sup>)<sub>3</sub>

30

mit R<sup>28</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder Alkylaryl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind solche in welchen M  
35 Titan, Hafnium und insbesondere Zirkonium bedeutet. Ferner sind verbrückte Verbindungen der Formel III besonders bevorzugt (ansa-Metallocene) in welchen R<sup>17</sup> und R<sup>23</sup> von Wasserstoff verschiedene Substituenten bedeuten, wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, i.-Butyl,  
40 Hexyl, weiterhin C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, wie Phenyl oder Trialkylsilyl, wie Trimethylsilyl, T(R<sup>25</sup>R<sup>26</sup>) für Bis-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylsilyl oder Bis-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylsilyl steht wie Dimethylsilyl, Diphenylsilyl, weiterhin für 1,2-Ethandiyl, Methylen und die Reste R<sup>13</sup> bis R<sup>15</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>25</sup> die bereits genannte Bedeutung haben und insbesondere  
45 ein Indenyltyp-Ringsystem oder ein Benzoindenyltyp-Ringsystem bilden.

## 24

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen III sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden, und außerdem

- Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)  
5 [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- Diethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)  
[bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- 10 Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-ethylcyclopentadienyl)  
[bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- Dimethylsilandiylbis(3-tert.-pentyl-5-methylcyclopentadienyl)  
[bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- 15 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- 1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl}) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- 20 Dimethylsilandiylbis(1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- 30 Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- 40 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

## 25

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

10 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

15

Ethandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-tetrahydrobenzindenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(3,5-trifluoromethyl)phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(3,5-trifluoromethyl)phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

45

Ethandiyylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Ethandiyylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl) [bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)] zirkon

Ethandiyylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl) zirkon

- 10 Die racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel III, lassen sich im allgemeinen weiter modifizieren.

Insbesondere kann beispielsweise ein verbrückter Bisphenolatligand  $X^1$  in dem Komplex III durch Substitution abgespalten und wiederverwendet werden. Geeignete Abspaltungs-(Substitutions-)methoden sind die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel III mit einer Brönsted-Säure wie Halogenwasserstoff, also HF, HBr, HI, vorzugsweise HCl, welche in der Regel in Substanz oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF angewandt wird. Hierbei entsteht üblicherweise das der Formel III analoge Di-Halogenid ( $X = F, Cl, Br, I$ ) und das Bisphenol. Ein weiteres gut geeignetes Substitutions-Verfahren ist die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel III mit Organo-Aluminiumverbindungen wie Tri- $C_1$ -bis  $C_{10}$ -Alkylaluminium, also Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium. Hierbei entsteht nach derzeitigem Kenntnisstand im allgemeinen die zu III analoge Organo-Verbindung ( $X =$  organischer Rest, z.B.  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, i-Butyl) und beispielsweise das Organo-Aluminiumbinaphtholat. Analog kann auch verfahren werden, wenn der Ligand  $X^1$  in dem Komplex III zwei nicht verbrückte Phenolatliganden ist.

- 35 Bei den Spaltungsreaktionen werden die Komponenten üblicherweise im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt.

Die Spaltungsreaktionen finden im allgemeinen unter Erhaltung der Stereochemie der Metallocenkomplexe statt, das bedeutet, es findet im allgemeinen keine Umwandlung der racemischen Form in die meso-Form der Metallocenkomplexe statt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es sehr selektiv die racem-Form von Metallocenkomplexen zugänglich macht. Besonders vorteilhaft lassen sich verbrückte Indenyl- oder Benzoidenyltyp-Metallocene erhalten, welche in der Nachbarschaft

des Brückenglieds (sogenannte 2-Stellung) einen von Wasserstoff verschiedenen Liganden haben.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel III oder ihre, beispielsweise durch Substitution der Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate lassen sich als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Styrol, verwenden. Besonders vorteilhaft kommen sie zur Geltung bei der stereoselektiven Polymerisation von prochiralen, olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Propylen, Styrol. Geeignete Katalysatoren oder Katalysatorsysteme, in welchen die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe als "Metallocenkomponente" fungieren können, werden üblicherweise mittels metalloceniumionenbildenden Verbindungen enthalten, wie beispielsweise in EP-A-0 700 935, Seite 7, Zeile 34 bis Seite 8, Zeile 21 und Formeln (IV) und (V) beschrieben. Weitere metalloceniumionenbildenden Verbindungen sind Alumoxan  $(\text{AlO})_n$  wie Methylaluminoxan.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel III oder ihre, beispielsweise durch Abspaltung der Phenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate lassen sich weiterhin als Reagenzien oder als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen in der stereoselektiven, insbesondere organischen Synthese verwenden. Beispielsweise seien genannt die stereoselektive Reduktionen oder stereoselektiven Alkylierungen von C=C-Doppelbindungen oder C=O-, C=N-Doppelbindungen.

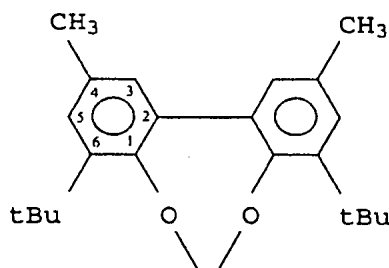
#### Beispiele

#### Abkürzungen und Akronyme

35

Me = Methyl, tBu = tert.-Butyl, iPr = iso-Propyl

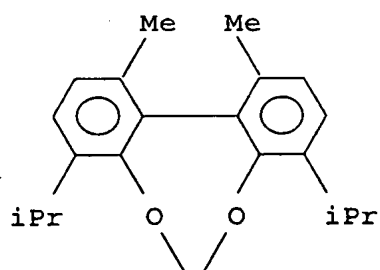
40



p-Me-bp

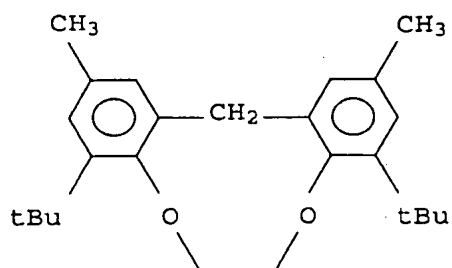
45

5



2,2'-[3-Me-6-iPr-  
C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]

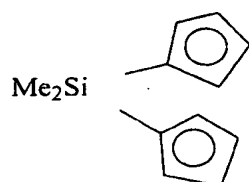
10



2,2'-CH<sub>2</sub>[4-  
Me-6-tBu-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O]

20

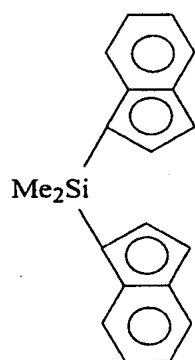
25



Me<sub>2</sub>Si(Cp)<sub>2</sub>

30

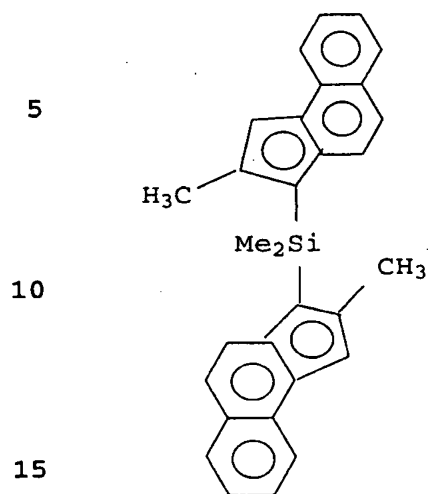
35



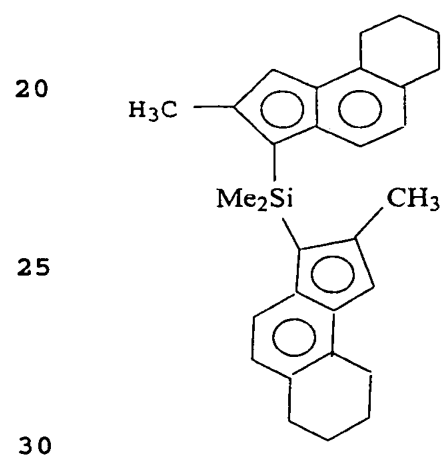
Me<sub>2</sub>Si(ind)<sub>2</sub>

40

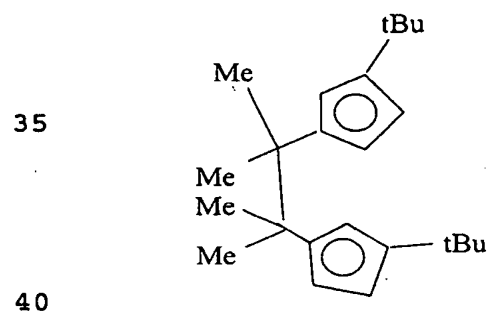
45



Me<sub>2</sub>Si [3 - (2-Me-benz [e] -  
idenyl)]<sub>2</sub>

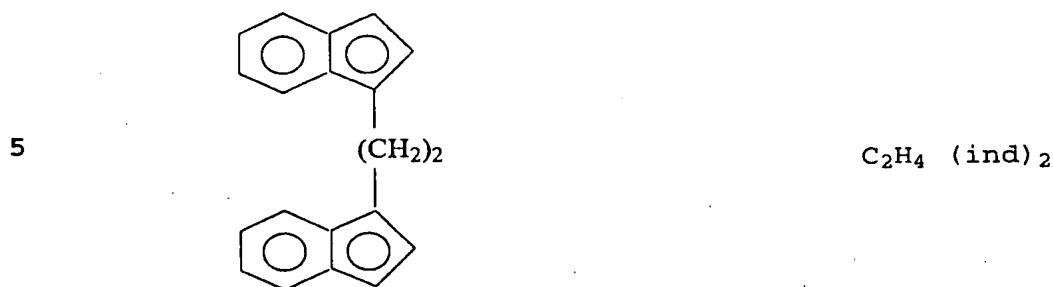


Me<sub>2</sub>Si  
[2-Metetrahydro-  
benzo [e] inden-3-yl]



Me<sub>4</sub>C<sub>2</sub> (3 - tBuCp)<sub>2</sub>





10

## Beispiel A

Darstellung von Dichlorobis(6-*t*-butyl-4-methyl-phenoxy)zirkon-  
(THF)<sub>2</sub> [p-Me-bpZrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>]

15 Zu einer Lösung von 3,27 g (0,01 mol) 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-*t*-butyl-5,5'-dimethyl-biphenyl in 150 ml THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise 0,483 g (0,02 mol) NaH zugegeben, anschließend bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt und dann die Suspension 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der

20 klaren, leicht orangefarbenen Lösung wurden unter Rühren portionsweise 3,8 g (0,01 mol) ZrCl<sub>4</sub>·2THF zugegeben und die Suspension wieder 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene NaCl wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurden 100 ml Ether gegeben. Nach kurzer Zeit fiel aus der

25 zunächst klaren Lösung ein weißer Niederschlag aus. Die Lösung wurde zur Vervollständigung der Kristallisation auf -30°C gekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Ether gewaschen. Man erhielt 4,59 g (73 % d.Th.) Dichlorobis(6-*t*-butyl-4-methylphenoxy)zirkonium x 2THF: [p-Me-bp]ZrCl<sub>2</sub>·2THF.

30

<sup>1</sup>H-NMR: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250 Mhz): 7,26 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7,04 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 4,06 (b, 8H, THF), 2,21 (s, 6H, Me), 1,74 (s, 18H, *t*-Bu), 1,05 (b, 8H, THF)

## 35 Beispiel 1

Darstellung von rac-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(ind)<sub>2</sub>Zr(p-Me-bp)

a) Darstellung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(ind)<sub>2</sub>Mg(THF)<sub>2</sub>

40 Zu einer Lösung von 1,49 g (5,77 mmol) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(indH)<sub>2</sub> in 150 ml Heptan wurden 6,3 ml Dibutylmagnesium in Heptan (6,3 mmol, 1 M Bu<sub>2</sub>Mg-Lösung) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung wurde 5 h am Rückfluß erhitzt. Dabei entstand ein gelblicher Niederschlag. Die Suspension wurde auf -30°C gekühlt, der

45 Niederschlag abfiltriert, mit wenig Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in wenig THF aufgenommen und mit Heptan überschichtet. Man erhielt das

$C_2H_4(ind)_2Mg(THF)_2$  in Form schwach violett gefärbter Nadeln.  
Die Ausbeute betrug 1,86 g (76 % d.Th.)

b) Komplexierung

5

0,459 g (1,08 mmol)  $C_2H_4(ind)_2Mg(THF)_2$  und 0,679 g (1,08 mmol)  $p\text{-Me-bp}ZrCl_2(THF)_2$  wurden trocken vermischt. Unter Rühren wurden 50 ml Toluol zugegeben und die Suspension zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbte sich die Lösung zunehmend gelb-orange und trübte ein. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Toluol des Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen. Die leicht trübe Lösung wurde über Kieselgur filtriert und das Pentan im Vakuum entfernt. Man erhielt 0,495 g (68 % d.Th.)  $rac\text{-}C_2H_4(ind)_2Zr(p\text{-Me-bp})$ .

10

15

20

$^1H\text{-NMR}$ : ( $C_6D_6$ , 250 Mhz): 7,40 (d, 2H,  $ind\text{-}C_6H_4$ ), 7,21 (d, 2H,  $C_6H_2$ ), 6,9 (m, 6H,  $ind\text{-}C_6H_4$ ), 6,77 (d, 2H,  $C_6H_2$ ), 6,00 (d, 2H,  $ind\text{-}C_3H_2$ ), 5,76 (d, 2H,  $ind\text{-}C_9H_2$ ), 3,29 (m, 4H,  $C_2H_4$ ), 2,18 (s, 6H, Me), 1,36 (s, 18H, t-Bu).

Beispiel 2

Darstellung von  $rac\text{-}Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo}[e]inden\text{-}3\text{-yl})_2\text{-}Zr(p\text{-Me-bp})$

25

a) Darstellung von  $Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo}[e]inden\text{-}3\text{-yl})_2\text{-}Mg(THF)_2$

30

35

Zu einer Lösung von 1 g (2,35 mmol)  $rac\text{-}Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo}[e]inden\text{-}3\text{-yl})_2Mg$  in 100 ml Heptan wurden 2,5 ml (2,5 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesiumlösung in Heptan gegeben. Die Lösung wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 0,4 ml THF zugegeben. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur wurden gelb grüne Nadeln von  $Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo}[e]inden\text{-}3\text{-yl})_2Mg(THF)_2 \cdot (C_7H_{16})_{0,5}$  durch Abdekantieren isoliert, mit wenig Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0,57 g (38 % d.Th.) des gewünschten Produktes erhalten.

40

$^1H\text{-NMR}$ : ( $CH_2Cl_2$ , 600 Mhz): 7,53 (d, 2H,  $C_6H_2$ ), 6,55 (d, 2H,  $C_6H_2$ ), 6,28 (s, 2H,  $C_5H_1$ ), 3,2-2,4 (m), 2,2-1,5 (m), 0,65 (d, 6H,  $Me_2Si$ )

45 b)

Darstellung von  $rac\text{-}Me_2Si(2\text{-Me-tetrahydrobenzo}[e]inden\text{-}3\text{-yl})_2\text{-}Zr(p\text{-Me-bp})$

## 32

500 mg (0,85 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-tetrahydrobenzo[e]inden-3-yl})_2\text{-Mg}(\text{THF})_2$  und 556 mg (0,85 mmol)  $\text{p-Me-bpZrCl}_2(\text{THF})_2$  wurden trocken vermisch. Unter Rühren gab man 60 ml Toluol zu und rührte die Suspension zwei Tage bei Raumtemperatur. Dabei verfärbte sich die Lösung zunehmend gelb und trübte ein. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Toluol des Filtrats im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen. Die leicht trübe Lösung wurde filtriert und das Pentan im Vakuum entfernt. Man erhielt 0,498 g (70 % d.Th.)  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-tetrahydrobenzo[e]inden-3-yl})_2\text{Zr}(\text{p-Me-bp})$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz): 7,46 (d, 2H, ind- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7,22 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 6,73 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 6,52 (d, 2H, ind- $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 6,09 (s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_1$ ), 2,46 (s, 6H, ind-Me), 2,21 (s, 6H, Me), 138 (s, 18H, t-Bu), 0,96 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{Si}$ )

## Beispiel 3

Darstellung von  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$

Zu einer Lösung von 2,28 g (12,10 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CpH})_2$  in 60 ml Heptan wurden 11,21 ml (12,20 mmol) einer 1,08 m Dibutylmagnesiumlösung in Heptan zugegeben. Dabei trübte sich die Lösung durch einen weißen Niederschlag ein. Die Lösung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur wurden 3 ml (37 mmol) THF zugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, im Hochvakuum auf ca. 30 ml eingeeengt und bei  $-30^\circ\text{C}$  kühlgestellt. Nach einigen Tagen wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mit wenig Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 3,35 g (78 %)  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen in ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , interner Standard TMS, 298 K, 250 MHz)

	Zuordnung
6,21 tp	$\text{C}_5\text{H}_4$
6,09 sb	$\text{C}_5\text{H}_4$
3,64 m	THF
1,85 m	THF
0,54 s	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

## Beispiel 4

Darstellung von  $\text{Me}_4\text{C}_2(3\text{-}^t\text{Bu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$

Zu einer Lösung von 6,78 g (20,76 mmol)  $\text{Me}_4\text{C}_2(3\text{-}^t\text{Bu-CpH})_2$  in 200 ml Heptan wurden 23 ml (23 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesium-Lösung in Heptan gegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluß 5 h er-

hitzt. Dabei war die Entwicklung von Butan zu beobachten. Zu der leicht gelblichen Lösung wurden 4 ml THF gegeben, eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, auf ein Viertel eingeeengt und auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach einigen Tagen hatten sich farblose Kristalle gebildet. Diese wurden durch Dekantieren abgetrennt, mit wenig Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei wurden 6,83 g (78 %)  $\text{Me}_4\text{C}_2(3\text{-}^t\text{Bu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})$  erhalten. Weiteres Einengen der Mutterlauge und Kühlung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  ergaben nach gleicher Aufarbeitung weitere 0,35 g (4 %)  $\text{Me}_4\text{C}_2(3\text{-}^t\text{Bu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})$ .

10

$^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen in ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , interner Standard TMS, 298 K, 600 MHz)

		Zuordnung
15	5,96 (tP, 1H)	$\text{C}_5\text{H}_3$ (H2)
	5,56 (tP, 1H)	$\text{C}_5\text{H}_3$ (H4)
	5,47 (tP, 1H)	$\text{C}_5\text{H}_3$ (H5)
	1,54 (s, 6H)	$\text{C}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_31)$
20	1,40 (s, 6H)	$\text{C}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_32)$
	1,16 (s, 18H)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

#### Beispiel 5

Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$

25

Zu einer Lösung von 10,54 g (36,54 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{indH})_2$  in 150 ml Heptan wurden 37 ml (37 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesiumlösung in Heptan gegeben. Die Lösung wurde 8 h unter starkem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Dabei entstanden geringe Mengen eines Niederschlages. Bei Raumtemperatur wurden dann unter starkem Rühren 30 ml THF (0,37 mol) zugegeben. Sofort fiel ein weiß-rosafarbener Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei wurden 9,98 g (61 %)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  erhalten. Das Filtrat wurde am Hochvakuum stark eingeeengt und die Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kühlgestellt. Nach einigen Tagen wurden durch identische Aufarbeitung weitere 1,85 g (11 %)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  erhalten.

Gesamtausbeute: 72 %

40

45

$^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen in ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , interner Standard TMS, 298 K, 250 MHz)

		Zuordnung
5	7,96 (d, 2H) $^3\text{J}$ (7,9 Hz)	$\text{C}_6\text{H}_4$
	7,52 (d, 2H) $^3\text{J}$ (7,9 Hz)	$\text{C}_6\text{H}_4$
	6,98 (d, 2H) $^3\text{J}$ (3,3 Hz)	$\text{C}_5\text{H}_2$
	6,93 (tP, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$
10	6,83 (tP, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$
	6,53 (d, 2H) $^3\text{J}$ (3,1 Hz)	$\text{C}_5\text{H}_2$
	3,03 (d, 8H)	THF
	1,51 (b, 8H)	THF
15	0,94 (s, 6H)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

#### Beispiel 6

Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{Bu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$

- 20 Zu einer Lösung von 5,37 g (17,86 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{Bu-CpH})_2$  in 200 ml Heptan wurden 19,65 ml (19,65 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesiumlösung in Heptan gegeben. Die Reaktionslösung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei war die Entwicklung von Butan zu beobachten. Die klare Lösung wurde auf ca. ein Dritte eingeeengt.
- 25 Bei Raumtemperatur wurden 3 ml (36,86 mmol) THF zugegeben und die Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach einigen Tagen entstanden teils farblose Kristalle, teils amorpher Niederschlag. Beides wurde durch Dekantieren isoliert, mit wenig Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei wurden 5,1 g (61 %)  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{Bu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  erhalten. Weiteres Einengen der Mutterlauge und
- 30 Kühlung auf  $-30^\circ\text{C}$  ergaben nach identischer Isolierung weitere 2,0 g (24 %)  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-}^t\text{Bu-Cp})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ .

35  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen in ppm ( $\text{D}^8\text{-THF}$ , interner Standard TMS, 298 K, 600 MHz)

		Zuordnung
40	6,14 (s, 2H)	$\text{C}_5\text{H}_3$ (H4)
	6,00 (s, 2H)	$\text{C}_5\text{H}_3$ (H2)
	5,67 (s, 2H)	$\text{C}_5\text{H}_3$ (H5)
	1,16 (s, 18H)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$
	0,37 (b, 6H)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

## Beispiel 7

Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(3-(2\text{-Me-benz[e]indenyl})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ 

Zu einer Suspension von 1,09 g (2,61 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(3-(3\text{H-2-Me-benz-}$   
 5  $[\text{e}]indenyl)_2$  in 80 ml Heptan wurden bei Raumtemperatur 3 ml  
 (3 mmol) einer 1 M Dibutylmagnesiumlösung zugegeben. Die  
 Suspension wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Kurz vor dem  
 Siedepunkt war die Lösung klar. Nach ca. 30 min trübte sich die  
 Lösung durch ausgefallenes Produkt. Dabei war die Entwicklung von  
 10 Butan zu beobachten. Nach 12-stündigem Sieden wurde zu der gelben  
 Suspension bei Raumtemperatur 6 ml (74 mmol) THF gegeben. Der  
 Feststoff verfärbte sich leuchtend gelb. Nach 1 h Rühren bei  
 Raumtemperatur wurde die Suspension auf ca. 20 ml am Hochvakuum  
 eingeeengt, der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Heptan  
 15 gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1,29 g (85 %)  $\text{Me}_2\text{Si}(3-(2\text{-Me-benz[e]indenyl})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen in ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , interner Standard TMS, 298 K,  
 250 MHz)

20		Zuordnung
	8,45 (d, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$
	8,34 (d, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$
	8,23 (d, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$
25	7,82 (d, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$
	7,42 (tP, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$
	7,22 (tP, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\text{C}_6\text{H}_4$
	7,14 (s, 2H)	$\text{C}_5\text{H}$
30	2,95 (s, 6H)	$\text{CH}_3$
	2,79 (b, 8H)	THF
	1,10 (s, 6H)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$
	1,07 (b, 8H)	THF

35

## Beispiel 8

Darstellung von  $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}-(2,2'-(3\text{-Me-6-iPr-C}_6\text{H}_2\text{O})_2)$ 

0,172 g (0,40 mmol)  $2,2'-(3\text{-iPr-5-Me-C}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{Zr}(\text{THF})_2$  und 0,245 g  
 40 (0,40 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  wurden trocken vermisch und in  
 20 ml Toluol gelöst. Die Lösung verfärbte sich zunehmend gelb und  
 trübte sich ein. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das  
 Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan  
 aufgenommen. Das  $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$  wurde abfiltriert und mit Hexan  
 45 gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und  
 der Rückstand in 3 ml Toluol aufgenommen. Nach einigen Tagen bei  
 Raumtemperatur entstanden hellgelbe Kristalle. Diese wurden durch

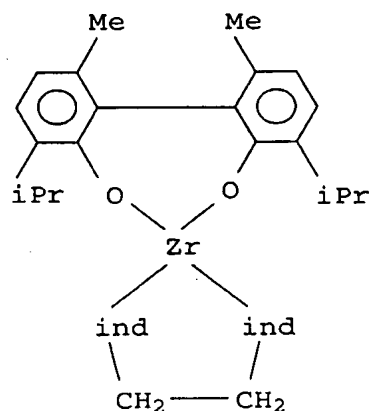
## 36

Dekantieren isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Dabei wurden 0,110 g (41 %)  $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}-(2,2'-(3\text{-Me-6-iPr-C}_6\text{H}_2\text{O})_2)$  isoliert.

5

10

15



$^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen in ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , interner Standard TMS, 298 K, 600 MHz)

20

25

30

35

xA	Zuordnung
7,36 (d, 2H) $^3\text{J}$ (8,5 Hz)	$\text{C}_6\text{H}_4$ (H7)
7,15 (unter $\text{C}_6\text{D}_6$ Signal)	$\text{C}_6\text{H}_4$ (H4)
6,94 (tp, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$ (H6)
6,87 (tp, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$ (H5)
6,80 (d, 2H) $^3\text{J}$ (7,6 Hz)	$\text{C}_6\text{H}_2$ (H5)
6,71 (d, 2H) $^3\text{J}$ (8,5 Hz)	$\text{C}_6\text{H}_4$ (H4)
5,93 (d, 2H) $^3\text{J}$ (3,1 Hz)	$\text{C}_5\text{H}_2$ (H2)
5,53 (d, 2H) $^3\text{J}$ (3,0 Hz)	$\text{C}_5\text{H}_2$ (H3)
3,23 (s, 6H)	$\text{C}_2\text{H}_4$
2,82 (sp, 2H) $^3\text{J}$ (6,8 Hz)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
1,91 (s, 6H)	$\text{CH}_3$
1,40 (d, 6H) $^3\text{J}$ (7,1 Hz)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
1,16 (d, 6H) $^3\text{J}$ (6,6 Hz)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$

## Beispiel 9

Darstellung von  $2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O)}_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$

40

Zu einer Lösung von 10,2 g (30 mmol)  $2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{OH)}_2$  in 100 ml THF wurden portionsweise 1,44 g (60 mmol) NaH gegeben. Anschließend wurde die Suspension 24 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur wurden dann zu der orangenen, klaren Lösung 11,3 g (30 mmol)  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  zugegeben und die Lösung 12 h unter

45

Rückfluß erhitzt. Das entstandene NaCl wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats am Hochvakuum entfernt. Zum aufgeblähten Rückstand wurden 50 ml Ether gegeben.

## 37

Nach kurzer Zeit fiel aus der, zunächst klaren Lösung, ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde durch Dekantieren abgetrennt, mit wenig Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 12,38 g (64 %)  $2,2'\text{CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O)}_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$  erhalten. Die Mutterlauge und die Waschlösung wurden vereinigt, im Hochvakuum stark eingeengt und bei  $-30^\circ\text{C}$  kühlgestellt. Nach einigen Tagen wurde der kristalline Niederschlag auf gleiche Weise isoliert. Dabei wurden weitere 2,11 g (11 %)  $2,2'\text{CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{O)}_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$  erhalten.

10 Gesamtausbeute: 75 %

$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen in ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , interner Standard TMS, 298 K, 250 MHz)

15			Zuordnung
	7,16 (d, 2H) $^4\text{J}$ (1,8 Hz)	7,27	$\text{C}_6\text{H}_2$
	6,96 (d, 2H) $^4\text{J}$ (1,9 Hz)	7,05	$\text{C}_6\text{H}_2$
	5,3 (b, 1H)		$\text{CH}_2$
	4,45 (m, 8H)		THF
20	3,33 (d, 1H) $^3\text{J}$ (1,9 Hz)		$\text{CH}_2$
	2,31 (s, 6H)	2,34	$\text{CH}_3$
	2,04 (m, 8H)		THF
	1,49 (s, 18H)	1,56	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$

25

30

35

40

45



## Beispiel 10

Darstellung von  $\text{rac-Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}(2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O)}_2)$ 

- 0,374 g (1,05 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  und 0,680 g (1,05 mmol)  
 5  $2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O)}_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$  wurden trocken vermisch und  
 in 30 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde 4 Tage bei Raumtempera-  
 tur gerührt, wobei sie sich gelb verfärbte und trüb wurde. Das  
 Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und der Rückstand in  
 Heptan aufgenommen. Das  $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$  wurde abfiltriert, mit Heptan  
 10 gewaschen und das Filtrat auf ca. 30 ml eingengt. Nach einigen  
 Tagen bei Raumtemperatur bildeten sich gelbe Kristalle. Diese  
 wurden durch Dekantieren isoliert und im Hochvakuum getrocknet.  
 Es wurden 0,311 g (48 %)  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}(2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O)}_2)$   
 isoliert. Einengen der Mutterlauge und Kühlung auf  $-30^\circ\text{C}$  ergaben  
 15 nach einigen Tagen mit identischer Aufarbeitung weitere 0,154 g  
 (24 %)  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}(2,2'\text{-CH}_2\text{-(4-Me-6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O)}_2)$  isoliert.  
 Gesamtausbeute 72 %

- $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen in ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , interner Standard TMS,  
 20 298 K, 600 MHz)

		Zuordnung
	7,09 (d, 2H) $^4\text{J}$ (1,3 Hz)	$\text{C}_6\text{H}_2$ (H6)
	6,92 (d, 2H) $^4\text{J}$ (1,5 Hz)	$\text{C}_6\text{H}_2$ (H4)
25	6,85 (tP, 2H)	$\text{C}_5\text{H}_4$
	6,17 (tP, 2H)	$\text{C}_5\text{H}_4$
	6,01 (tP, 2H)	$\text{C}_5\text{H}_4$
	5,95 (tP, 2H)	$\text{C}_5\text{H}_4$
30	4,21 (d, 1H) $^3\text{J}$ (13,8 Hz)	$\text{CH}_2$
	3,11 (d, 1H) $^3\text{J}$ (13,8 Hz)	$\text{CH}_2$
	2,26 (s, 6H)	$\text{CH}_3$
	1,41 (s, 18H)	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
35	0,811 (s, 6H)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

## Beispiel 11

Darstellung von  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(3\text{-(2-Me-benz[e]indenyl)}_2\text{Zr}(2,2'\text{-(3-}^t\text{Bu-5-Me-C}_6\text{H}_2\text{O)}_2)$ 

- 40 17 mg (0,029 mmol)  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-(2-Me-benz[e]indenyl)}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  und  
 18,3 mg (0,0291 mmol)  $2,2'\text{-(3-}^t\text{Bu-5-Me-C}_6\text{H}_2\text{O)}_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$  wurden in  
 einem NMR-Rohr trocken vermisch und in 0,5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Nach  
 6 Tagen bei Raumtemperatur ist die Lösung gelb. Neu entstanden  
 45 ist ein weißer Niederschlag. Es wurde ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf-  
 genommen.

$^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen in ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , interner Standard TMS, 298 K, 250 MHz)

		Zuordnung
5	8,63 (d)	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$
	7,97 (d)	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$
	7,78 (m)	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$
	7,82	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$
10	7,52 (m)	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$
	7,35-7,03 (m)	$\text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_2$ , $\text{C}_6\text{H}_2$ (Phenoxyligand)
	6,97 (d)	$\text{C}_6\text{H}_2$ (Phenoxyligand)
	6,84 (s)	$\text{C}_5\text{H}$
15	3,43 (sb)	THF (frei)
	3,25 (s)	$\text{CH}_3$
	2,27 (s)	$\text{CH}_3$ (Phenoxyligand)
	1,45 (m)	THF (frei)
	1,23 (s)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$
	1,16 (s)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$

#### Beispiel 12

Darstellung von  $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$

- 25 5,21 g (13,81 mmol)  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  wurden in 150 ml Toluol suspendiert. Hierzu gab man bei  $0^\circ\text{C}$  16 g (82,3 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiO}-2,6\text{-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$  und die Suspension wurde anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in
- 30 80 ml THF aufgenommen. Diese Lösung wurde mit Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle, die durch Dekantieren isoliert und im Hochvakuum getrocknet wurden. Man erhielt 1,82 g (3,31 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$ . Weiteres Einengen der Mutterlauge und Kühlung auf
- 35  $-30^\circ\text{C}$  ergaben nach identischer Isolierung weitere 2,20 g (4,01 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$ .

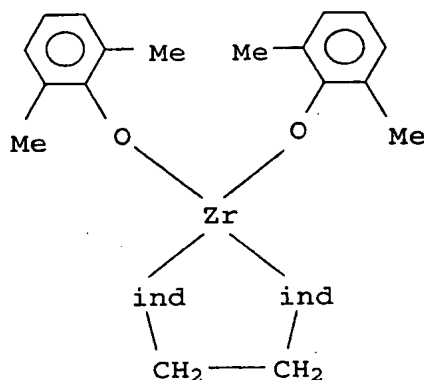
Gesamtausbeute: 4,02 g (7,32 mmol, 53%)  $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$

#### 40 Darstellung von $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$

- 15,7 mg (0,028 mmol)  $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{THF})_2$  und 12,1 mg (0,028 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ind})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  wurden in einem NMR-Rohr trocken vermischt und in 0,5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Nach 24 h bei Raumtemperatur
- 45 hatte sich die Lösung gelb verfärbt und durch ausfallendes  $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$  eingetrübt. Es wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen,

40

das zeigte, daß ausschließlich die racemo-Form von  $C_2H_4(ind)_2Zr-(O-2,4-Me_2C_6H_5)_2$  gebildet wurde.



$^1H$ -NMR-Verschiebungen in ppm ( $C_6D_6$ , interner Standard TMS, 298 K, 250 NMz)

	Zuordnung
7,46 (d, 2H)	$C_6H_4$
7,02 (d, 2H)	$C_6H_4$
6,92 (d, 4H)	$C_6H_3$
6,82 (m, 4H)	$C_6H_3$ oder $C_6H_4$
6,44 (tp, 2H)	$C_5H_4$
6,14 (d, 2H)	$C_5H_2$
5,94 (d, 2H)	$C_5H_2$
3,52 (m, 2H)	$C_2H_4$
3,17 (m, 2H)	$C_2H_4$
1,97 (s, 6H)	$CH_3$

### Beispiel 13

Darstellung von  $rac-Me_2Si(ind)_2Zr(O-2,6-Me_2C_6H_3)_2$

25 mg (0,045 mmol)  $Me_2Si(ind)_2Mg(THF)_2$  und 20,5 mg (0,045 mmol)  $Cl_2Zr(O-2,6-Me_2C_6H_3)_2(THF)_2$  wurden in einem NMR-Rohr trocken vermischt und in 0,5 ml  $C_6D_6$  gelöst. Nach 24 h bei Raumtemperatur

hatte sich die Lösung gelb verfärbt und durch ausfallendes  $MgCl_2(THF)_2$  eingetrübt. Es wurde ein  $^1H$ -NMR-Spektrum aufgenommen, das zeigte, daß ausschließlich die racemo-Form von  $Me_2Si(ind)_2Zr-(O-2,6-Me_2C_6H_3)_2$  gebildet wurde.

$^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen in ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , interner Standard TMS, 298 K, 250 NMz)

5		Zuordnung
	7,57 (d, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$
	7,20 (d, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$
	6,96 - 6,70 (m)	$\text{C}_6\text{H}_3$ oder $\text{C}_6\text{H}_4$
	6,47 (s, 4H)	$\text{C}_5\text{H}_2$
10	6,44 (tp, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_4$
	2,37 - 1,97 (m, 6H)	$\text{CH}_3$
	0,81 (s, 6H)	$\text{Me}_2\text{Si}$

15

20

25

30

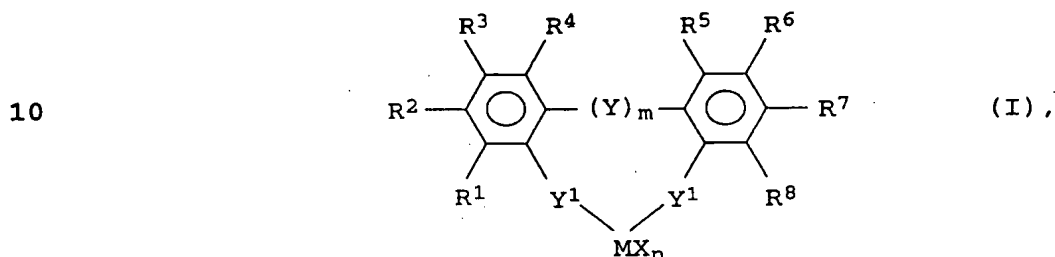
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen  
 5 durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallaromatkomplexen der allgemeinen Formel I



15

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

20 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

25 X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>10</sup> oder -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>,

30 n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

35 R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

40 wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

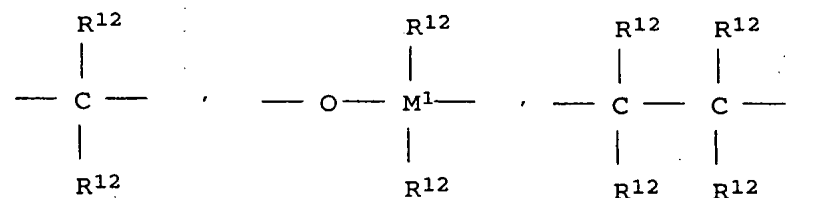
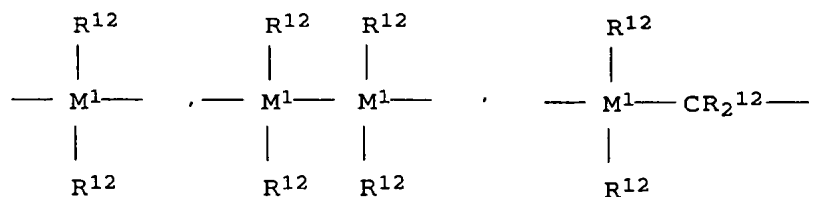
45

## 43

R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, benachbarte Reste R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

Y, Y<sup>1</sup> gleich oder verschieden



= BR<sup>12</sup>, = AlR<sup>12</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO,  
= SO<sub>2</sub>, = NR<sup>12</sup>, = CO, = PR<sup>12</sup> oder = P(O)R<sup>12</sup>,

wobei

R<sup>12</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei

## 44

Reste  $R^{12}$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

$M^1$  Silicium, Germanium oder Zinn ist und

5

m 0, 1, 2, 3 bedeutet,

oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste  $R'$  und  $R''$  steht, wobei

10

$R'$  und  $R''$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Rest tragen kann -,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $Si(R^9)_3$  mit  $R^9$  gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten  $R^4$  oder  $R^5$  für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

15

20

25

mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und gegebenenfalls anschließende Substitution des verbrückten Aromatliganden oder der beiden nicht verbrückten Aromatliganden.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei  $R^1$  und  $R^8$  in Formel I sperrige Substituenten sind.

35

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei m in Formel I 0 bedeutet.

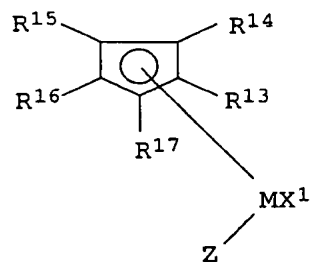
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei  $Y^1$  gleich ist und Sauerstoff bedeutet.

40

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Cyclopentadienylderivate des Magnesiums verwendet werden.

45 6. Racemische Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel III

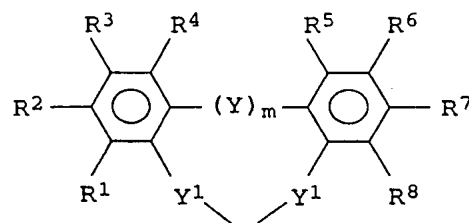
45



(III),

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

X<sup>1</sup>

wobei:

R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

R<sup>2</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im



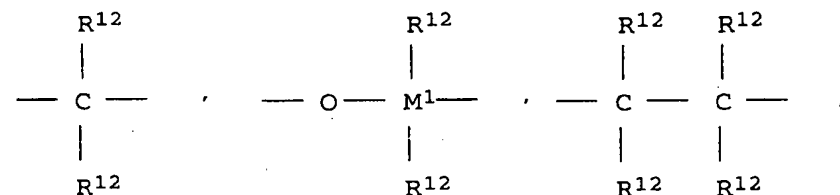
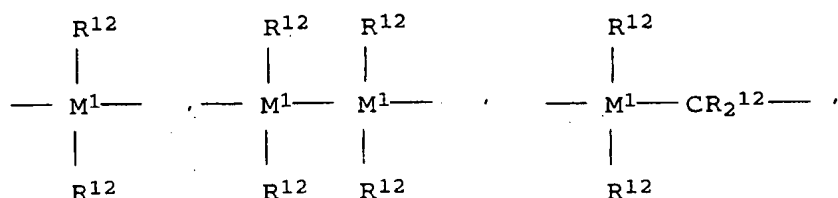
## 46

Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $\text{Si}(\text{R}^9)_3$  mit  $\text{R}^9$  gleich oder verschieden  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl,

benachbarte Reste  $\text{R}^2$  bis  $\text{R}^7$  können für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen und die genannten Reste können vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein,

$\text{Y}, \text{Y}^1$

gleich oder verschieden



=  $\text{BR}^{12}$ , =  $\text{AlR}^{12}$ , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO,  
=  $\text{SO}_2$ , =  $\text{NR}^{12}$ , = CO, =  $\text{PR}^{12}$  oder =  $\text{P}(\text{O})\text{R}^{12}$ ,

wobei

$\text{R}^{12}$

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Fluoralkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Fluoraryl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkoxy,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -Alkenyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Arylalkyl,  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{40}$ -Arylalkenyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{40}$ -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste  $\text{R}^{12}$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

$\text{M}^1$

Silicium, Germanium oder Zinn ist und

m

0, 1, 2, 3 bedeutet,

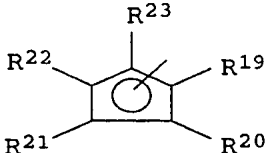
oder Y nicht-verbrückend ist und für zwei Reste  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  steht, wobei

## 47

R' und R" gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Rest tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>9</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, oder zusammen mit benachbarten Resten R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder für ungesättigte cyclische Gruppen stehen, und die genannten Rest vollständig oder teilweise mit Heteroatomen substituiert sein können,

R<sup>13</sup> bis R<sup>17</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>18</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>18</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

30 Z für  steht,

The diagram shows a five-membered ring with a circle inside, representing a cyclopentadiene derivative. The ring is substituted with five groups: R<sup>23</sup> at the top position, R<sup>19</sup> at the top-right, R<sup>20</sup> at the bottom-right, R<sup>21</sup> at the bottom-left, and R<sup>22</sup> at the top-left.

wobei die Reste

R<sup>19</sup> bis R<sup>23</sup> gleich oder verschieden Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, - das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann -, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>24</sup>)<sub>3</sub> mit

45 R<sup>24</sup> gleich oder verschieden C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

$R^{16}$  und Z gemeinsam eine Gruppierung  $-[T(R^{25})(R^{26})]_q-E$  bilden, in der

5

T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

10

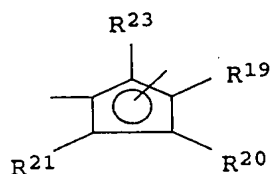
$R^{25}$ ,  $R^{26}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl

q

für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4,

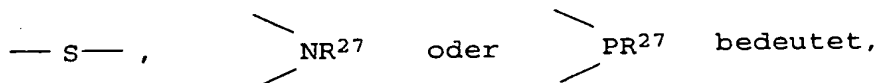
15

E für



oder A steht, wobei A  $—O—$ ,

20



25

mit  $R^{27}$ 

gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkyl-aryl oder  $Si(R^{28})_3$

30

mit  $R^{28}$ 

gleich oder verschieden  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder Alkyl-aryl.

35

7. Racemische Metallocenkomplexe nach Anspruch 6, wobei  $R^{17}$  und  $R^{23}$  nicht Wasserstoff bedeuten, wenn  $R^{16}$  und Z gemeinsam eine Gruppierung  $-[T(R^{25})(R^{20})]_q-E$  bilden.

40

8. Verwendung von racemischen Metallocenkomplexen gemäß den Ansprüchen 6 bis 7 als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.

45

Verfahren zur selektiven Herstellung racemischer Metallocenkomplexe

## 5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenkomplexen durch Umsetzung von verbrückten oder nicht-verbrückten Übergangsmetallkomplexen mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und gegebenenfalls anschließende Substitution der Aromatliganden.

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.

PCT/EP 98/05918

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07F17/00 C08F10/00 C07B53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F C08F C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WILD, F.R.W.P. ET AL.: "ansa-metallocene derivatives. iv. synthesis and molecular structure of chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 232, 1982, pages 233-247, XP002089631 see the whole document	6-8
X	KUNTZ, B.A. ET AL.: "addition of sterically hindered, chiral crotyl ansa-titanocene complex to aldehydes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 497, 1995, pages 133-142, XP004023851 see the whole document	6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 1999

Date of mailing of the international search report

01/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/05918

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HABAUE, S. ET AL.: "optical resolution of chiral ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium derivatives by high-performance liquid chromatography" CHEMISTRY LETTERS, 1996, pages 383--384, XP002089633 see the whole document	6,7
X	SCHMIDT, K. ET AL.: "photochemical isomerization of me <sub>2</sub> si-bridged zirconocene complexes. application to stereoselective synthesis of ansa-zirconocene binaphtholate stereoisomers" ORGANOMETALLICS, vol. 16, no. 8, 15 April 1997, pages 1724-1728, XP002089634 see the whole document	6,7
A	ERICKSON, M.S. ET AL.: "stereoselectivity in the synthesis of tetramethylethano-bridged 3,3'-di-tetrt-butyltitanocene dichloride" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 415, 1991, pages 75-85, XP002089635 see the whole document	1-8
A	DE 195 25 184 A (BASF AG) 16 January 1997 see the whole document	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr Application No

PCT/EP 98/05918

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19525184 A	16-01-1997	CN 1190399 A	12-08-1998
		WO 9703081 A	30-01-1997
		EP 0837866 A	29-04-1998
		US 5840950 A	24-11-1998
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05918

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07F17/00 C08F10/00 C07B53/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07F C08F C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WILD, F.R.W.P. ET AL.: "ansa-metallocene derivatives. iv. synthesis and molecular structure of chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 232, 1982, Seiten 233-247, XP002089631 siehe das ganze Dokument	6-8
X	KUNTZ, B.A. ET AL.: "addition of sterically hindered, chiral crotyl ansa-titanocene complex to aldehydes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 497, 1995, Seiten 133-142, XP004023851 siehe das ganze Dokument	6-8

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HABAUE, S. ET AL.: "optical resolution of chiral ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium derivatives by high-performance liquid chromatography" CHEMISTRY LETTERS, 1996, Seiten 383--384, XP002089633 siehe das ganze Dokument	6,7
X	SCHMIDT, K. ET AL.: "photochemical isomerization of me <sub>2</sub> si-bridged zirconocene complexes. application to stereoselective synthesis of ansa-zirconocene binaphtholate stereoisomers" ORGANOMETALLICS, Bd. 16, Nr. 8, 15. April 1997, Seiten 1724-1728, XP002089634 siehe das ganze Dokument	6,7
A	ERICKSON, M.S. ET AL.: "stereoselectivity in the synthesis of tetramethylethano-bridged 3,3'-di-tetr-butyltitanocene dichloride" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 415, 1991, Seiten 75-85, XP002089635 siehe das ganze Dokument	1-8
A	DE 195 25 184 A (BASF AG) 16. Januar 1997 siehe das ganze Dokument	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05918

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19525184 A	16-01-1997	CN 1190399 A	12-08-1998
		WO 9703081 A	30-01-1997
		EP 0837866 A	29-04-1998
		US 5840950 A	24-11-1998
<hr/>			